

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-64307

(43) 公開日 平成9年(1997)3月7日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|----------------|--------|
| H 0 1 L 27/108 | | 21/8242 | H 0 1 L 27/10 | 6 5 1 |
| C 0 1 G 35/00 | | | C 0 1 G 35/00 | B |
| H 0 1 L 21/316 | | 27/04 | H 0 1 L 21/316 | P |
| | | | | C |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平7-220010 | (71) 出願人 | 000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 |
| (22) 出願日 | 平成7年(1995)8月29日 | (72) 発明者 | 松井 裕一 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 鳥居 和功 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 糸賀 敏彦 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 小川 勝男 |

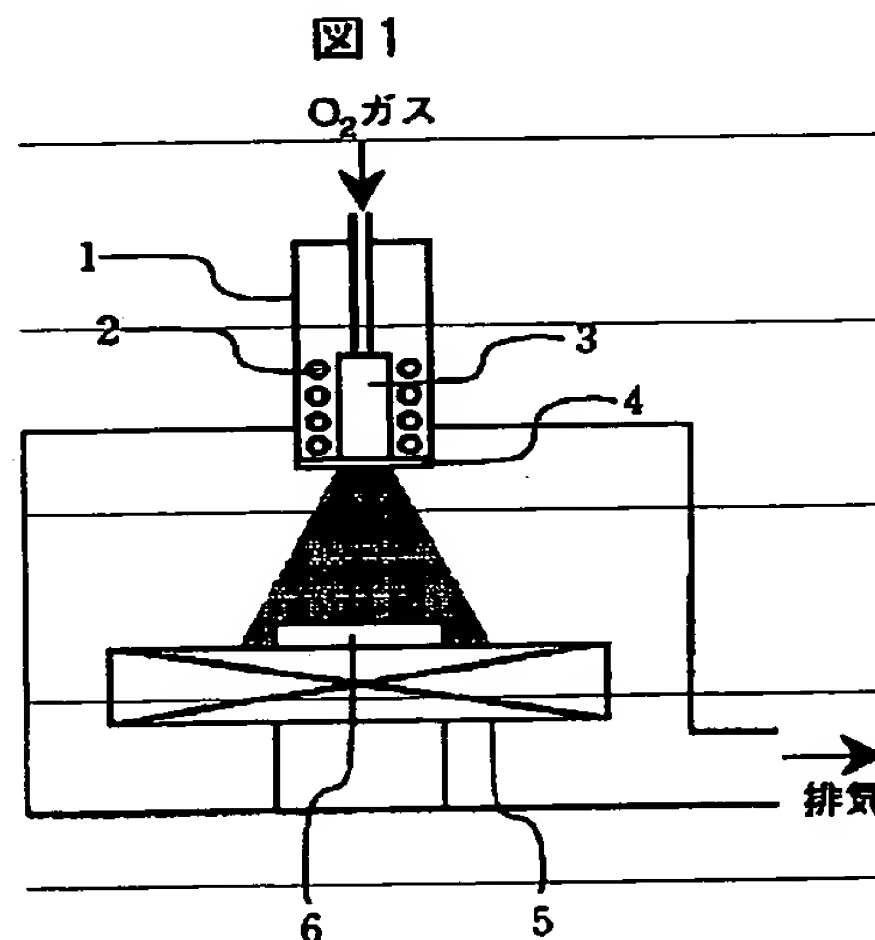
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物薄膜の熱処理方法

(57) 【要約】

【構成】 R F 無電極放電によって電氣的に中性な酸素ラジカルを発生せしめるラジカル源 1 を備え、放電管 3 内に酸素を導入して R F コイル 2 に高周波電力を印加することにより放電管内の酸素に放電を起こさせ、プラズマ放電を起こしたガス分子を放電管の内壁に衝突させ、解離させて活性な原子状酸素となし、アルミナ製アパーチャプレート 4 の小さな穴から真空チャンバ内に放出し、昇温された Ta_2O_5 膜 6 に照射する。

【効果】 従来の酸素プラズマ熱処理法等に比べて、低リーク電流化でき、キャパシタ形成後の熱工程を通してリーク電流の増大が少ない Ta_2O_5 膜を形成できる。



- 1 . . . 酸素ラジカル源
- 2 . . . RFコイル
- 3 . . . 放電管
- 4 . . . アパーチャプレート
- 5 . . . 試料台
- 6 . . . 試料

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 タンタル酸化膜を酸化性雰囲気中で熱処理する方法であって、熱処理は原子状酸素を前記タンタル酸化膜に照射することによって行われることを特徴とする酸化物薄膜の熱処理方法。

【請求項2】 タンタル酸化膜を酸化性雰囲気中で熱処理する方法であって、熱処理はRF無電極放電によって発生した原子状酸素を前記タンタル酸化膜に照射することによって行われることを特徴とする酸化物薄膜の熱処理方法。

【請求項3】 請求項1において、前記熱処理の雰囲気中に含まれるイオン状酸素の濃度が、前記原子状酸素に対して10%以下である酸化物薄膜の熱処理方法。

【請求項4】 請求項1において、前記熱処理の雰囲気中に含まれる原子状酸素の中で、750nm以上の発光波長をもつものが90%以上含まれている酸化物薄膜の熱処理方法。

【請求項5】 請求項1において、前記熱処理は300℃以上700℃以下の温度で行われる酸化物薄膜の熱処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は酸化物薄膜の熱処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体記憶装置の容量絶縁膜として、高誘電率絶縁膜である Ta_2O_5 （五酸化タンタル）を用いることが検討されている。その場合、立体的な構造の電極上に形成することを目的としているため、タンタルの有機化合物（例えばペンタエトキシタンタル）を原料とした化学的気相成長法が用いられる。しかし、 Ta_2O_5 膜が形成された時点では酸素欠損や原料から混入する不純物炭素が多く、リーク電流が極めて大きいため、形成後の熱処理が必須である。

【0003】 酸素欠損の修復や不純物炭素の除去のためには、通常700℃以上の酸素雰囲気中での熱処理が必要である。しかし700℃以上では Ta_2O_5 膜が結晶化し、結晶粒界によるリーク電流の増大が生じてしまう。そこで、低温（700℃以下）でも効果的に酸素欠損を修復するために、活性酸素雰囲気中での熱処理方法が検討された。例えば、プラズマによってあらかじめ酸素分子をオゾンに励起して熱処理室に輸送し、それを処理室内で低圧水銀ランプで励起して酸素ラジカルを生成させて熱処理する方法が考案された（UVオゾン熱処理法）。

【0004】 これらの公知例として、特開平2-283022号公報や、「テクニカルダイジェスト オブ シンポジウム オン ブイエルエスアイ テクノロジー (Technical Digest of Symposium on VLSI Technology), p. 25 (1989)」が挙げられる。また、酸素をプラズマで活性化し、 Ta_2O_5 膜をプラズマ中に曝しながら熱処理

2

する方法（酸素プラズマ熱処理法）として、特開平4-199828号公報や、「エクステンディッド アブストラクト オブ コンファレンス オン ソリッドステイト デバイスイズ アンド マテリアルズ (Extended Abstracts of Conference on Solid State Devices and Materials), p. 862 (1993)」が挙げられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 UVオゾン熱処理法の代表的な装置例を図2に示す。プラズマ発生器7によってあらかじめ酸素分子をオゾンに励起して熱処理室に輸送し、それを処理室内で低圧水銀ランプ8で励起して酸素ラジカルを生成させて熱処理する方法である。酸素欠損を十分に修復するためには熱処理温度を高温化する必要があるが、オゾンは300℃以上では容易に酸素分子に解離してしまうため、この方法では熱処理時の基板温度を300℃以上に高温化すると酸素欠損修復効果が小さくなる。そのため、より高温での熱処理が可能となる方法が必要である。

【0006】 次に酸素プラズマ熱処理法の代表的な装置例を図3に示す。酸素をプラズマ発生器7で活性化し、 Ta_2O_5 膜をプラズマ中に曝しながら熱処理する方法である。この方法ならば、酸素ラジカルを基板表面で常に生成し続けることができるため、基板温度を300℃以上に高温化しても酸素欠損修復効果がある。しかしプラズマによって酸素イオンも生成されるため、 Ta_2O_5 膜がイオン損傷を受け、新たなリーク電流の要因が生じてしまう。そのため、 Ta_2O_5 膜に損傷を与えることなく酸素欠損を修復し、リーク電流を効果的に低減できる熱処理方法が求められていた。

【0007】 さらに我々の検討によって、酸素プラズマ熱処理を施してキャパシタを形成した後、450℃の熱工程を通すとキャパシタのリーク電流が増大することがわかった。前述したように Ta_2O_5 膜中には原料から混入する不純物炭素が数%～数十%程度混入しており、450℃程度の熱工程でも容易に結合が切断されてリーク電流の原因となる欠陥を生じさせるためである。 Ta_2O_5 膜を半導体記憶素子の容量絶縁膜として採用する場合、配線工程を考慮すると450℃以上の耐熱性が必要となる。そこで、450℃程度でも切断されない強い炭素結合を形成でき、キャパシタ形成後の熱工程でもリーク電流を増大させることのない熱処理方法が求められていた。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記の二つの課題を解決するために、酸素ラジカル熱処理法を考案した。これは、RF無電極放電によって電気的に中性な原子状酸素（酸素ラジカル）を発生させ、昇温された Ta_2O_5 膜に照射する方法である。この熱処理方法を用いることによって、 Ta_2O_5 膜にイオン損傷を生成させることなく酸素欠損を修復することができる。また炭素に対する酸化力

(3)

3

が強いため、 Ta_2O_5 膜中の炭素を700℃以下の温度でも酸化除去でき、膜中に残った炭素も容易に切断されない結合状態となる。そのため、キャパシタ形成後の450℃程度の熱工程を通してリーク電流の増大が少ない Ta_2O_5 膜が形成できる。

【0009】

【作用】イオン損傷を生じさせることなく酸素欠損を修復でき、加えて膜中の不純物炭素を700℃以下の低温でも十分に除去または強い結合を実現できる。

【0010】

【実施例】本発明を実施するための熱処理装置を図1に示す。基板加熱ヒータを備えた試料台5と、酸素ガスを導入するラインを備えている。酸素の流量はマスフローコントローラによって制御する。排気系として、ターボモレキュラポンプとロータリポンプを備えており、10-8Torrまで排気できる。また、RF無電極放電によって電氣的に中性な酸素ラジカルを発生できるラジカル源1を備えている。放電管3内に酸素を導入してRFコイル2に13.56MHzの高周波電力を印加することにより放電管内の酸素に放電を起こさせる。プラズマ放電を起こしたガス分子は放電管の内壁との衝突によって解離して活性な原子状酸素(酸素ラジカル)となり、アルミナ製アパーチャプレート4の小さな穴(0.5mm)から真空チャンバ内に放出され、試料6に照射される。

【0011】酸素ラジカル源から発生する活性種を同定するために、プラズマ分光分析を行った。分光器は高感度マルチチャネル分光測定装置を用いた。分光分析の際にはラジカルビーム源が覗き窓の正面にくるように配置を変え、覗き窓越しに検出器をおき、光ファイバで分光器まで光を導くという配置を用いて測定した。

【0012】測定結果を図4に示す。波長394.7nm, 436.9nm, 532.9nm, 615.8nm, 645.7nm, 700.2nm, 725.5nm, 777.5nmが酸素ラジカルによる発光である。それと比較して、酸素イオンによる発光である波長525.1nm, 559.7nm, 597.3nmのピークは非常に小さく、少なくとも酸素ラジカルに対する濃度は0.1%以下であった。ここで、最も大きいピークである777.5nmの発光は、 $3p^5P$ (主量子数=3, 5重項P)から $3s^5S^0$ (主量子数=3, 5重項S)への遷移による発光に対応しており、基底状態から約11eV励起された酸素ラジカルである。この発光を持つ酸素ラジカルが、 Ta_2O_5 膜の不純物炭素除去および酸素欠損修復に大きな効果を発揮する。原子状酸素の中で、750nm以上の発光をもつものが90%以上であった。

【0013】本発明による熱処理方法の効果を立証するために用いた試料の、作製手順を説明する。試料構造を図5に示す。Si基板9はn型で0.01Ωcm程度の低抵抗のものを用いた。まず、1/20に希釈したHF溶液中に2分間浸し、水切れすることを確認した後、水

4

洗、乾燥させた。その後、下部電極10として、原料ガスとしてSiH₄, H₂, PH₃を用い、P(リン)を1cm³当たり 4×10^{20} 個ドーピングしたSi膜をCVD法によって200nm形成し、N₂雰囲気中で800℃、10分之多結晶化を行った。さらにNH₄雰囲気中で800℃、1分の窒化を行い、多結晶化Si表面の約2nmをSi窒化膜11に変えた。これは、 Ta_2O_5 膜形成中および形成後の熱処理によって下部電極が酸化し、容量が低下するのを抑制するためである。その後、 Ta_2O_5 膜12を化学的気相成長法で形成した。ペンタエトキシタンタル(原料容器を125℃に加熱、キャリアガスはN₂:50sccm)と酸素(600sccm)を原料とし、成膜室圧力0.2Torr、基板温度420℃で膜厚8nm形成した。

【0014】その後、本発明による熱処理と、比較のために従来例の熱処理を施し、電氣的特性の評価のために上部電極を形成した。上部電極はTiCl₄とNH₄を原料とするCVD法によってTiN膜13を50nm形成し、公知のリソグラフィ/エッチング法によって100μm角に加工した。

【0015】本発明によって熱処理を行った Ta_2O_5 膜の電圧-電流密度特性を、他の熱処理方法と比較して図6に示す。UVオゾン熱処理条件は基板温度280℃、圧力は常圧とした。酸素プラズマ熱処理条件は、基板温度400℃、圧力10Torr、RF周波数13.56MHzとした。酸素ラジカル熱処理の条件は、基板温度400℃、圧力 10^{-6} Torr、RF周波数13.56MHzとした。いずれの場合も、熱処理時間は10分に統一した。SiO₂換算膜厚はいずれも2.5nmであった。

【0016】図6からわかるように、本発明による酸素ラジカル熱処理法は、他の熱処理法に比べて Ta_2O_5 膜のリーク電流密度の低減効果が大きいことがわかる。UVオゾン熱処理法よりリーク電流低減効果が大きいのは、熱処理温度を高温化できるためである。また、酸素プラズマ熱処理法よりリーク電流低減効果が大きいのは、酸素イオンによる損傷を受けないためである。

【0017】酸素ラジカルに対する酸素イオンの濃度は、少なければ少ないほどイオン損傷の影響が小さく、リーク電流低減の効果がある。図7に示すように、DRAM動作に必要とされる1.25Vの耐圧を持つためにはイオン状の酸素濃度は10%以下にする必要がある。イオン状酸素濃度を1%以下に抑えると、0.1Vの耐圧余裕を持つことができ、さらに望ましくは0.1%以下に抑えると、0.2Vの耐圧余裕を持つことができる。

【0018】次に、キャパシタ形成後に窒素雰囲気中で450℃、90分の熱工程を通して、再び電圧-電流密度特性を評価した。結果を図8に示す。酸素プラズマ熱処理を施したものは、450℃の熱工程によってリーク電流が大きく増大してしまうのに対し、酸素ラジカル熱

(4)

5

処理を施したものはリーク電流の増大が小さい。酸素ラジカルは炭素に対する酸化力が強いため、 Ta_2O_5 膜中の炭素を酸化除去でき、膜中に残った炭素も容易に切断されない結合状態となったためである。そのため、キャパシタ形成後の $450^\circ C$ の熱処理によってもリーク電流の増大が少ない Ta_2O_5 膜が形成できた。

【0019】それぞれ酸素プラズマおよび酸素ラジカル熱処理を施した Ta_2O_5 膜中炭素の昇温脱離分析結果を図9に示す。比較のために熱処理を施していない(a s - d e p o) Ta_2O_5 膜の測定結果も示してある。a s - d e p oの場合、 $100^\circ C$ から $700^\circ C$ の広い範囲で CH_4 、 CO の脱離が観測されており、 CO に比べると CH_4 の脱離が多い。酸素プラズマ熱処理を施したものは、 $100^\circ C$ から $400^\circ C$ の間で脱離し、 CH_4 に比べて CO の脱離が増加する。これは Ta_2O_5 膜中の炭素が酸素プラズマによって弱い酸素結合をし、容易に脱離しやすくなったためである。この脱離する炭素が、キャパシタ形成後の熱工程によってリーク電流を増大させる原因である。酸素ラジカル熱処理を施したものは、酸素プラズマ熱処理に比べて CO の脱離が少なく、 CH_4 の脱離は観測されない。これは、前述したように酸素ラジカルは炭素に対する酸化力が強いため、 Ta_2O_5 膜中の炭素を十分に酸化除去できたためである。また、膜中に残存している炭素も容易に切断されない強い結合状態となるため、 $700^\circ C$ 以下では脱離しにくくなったものと考えられる。

【0020】ここで、酸素ラジカル熱処理法のシーケンスについて付け加えておく。所定時間の熱処理終了後、 $200^\circ C$ 程度まで降温してから酸素ラジカル照射を停止する方法と、酸素ラジカル照射を停止してから降温を開始する方法とがある。前者の場合、 Ta_2O_5 膜中に残存する不純物炭素がさらに酸化されるため、キャパシタ形成後の熱工程によって炭素の脱離があり、リーク電流密度が若干増加する。実施例ではこの手順で酸素ラジカル熱処理を行っている。後者の方法を用いれば Ta_2O_5 膜中の炭素が酸化されずに閉じ込められるため熱工程による劣化は無くなる。しかし、高温で真空中（又は酸素分子中）に放置されることになり、 Ta_2O_5 膜中の酸素の脱離等が生じるため、初期特性が前者の方法によるものに比べて劣る。結果的にはキャパシタ形成後の熱工程後の電気的特性に大差は無く、どちらの方法を用いるかは設計事項である。

【0021】酸素ラジカル熱処理温度は $300^\circ C$ 以上で効果があり、高温化するほど酸素欠損修復効果および不純物炭素除去効果が大きくなって、低リークかつ熱工程による劣化が少ない Ta_2O_5 膜が得られる。しかし、 $700^\circ C$ 以上では Ta_2O_5 膜が結晶化し、結晶粒界からのリーク電流増大が生じてしまうため、熱処理温度は $700^\circ C$ 以下に限定される。また、高温になると基板のシリコンと Ta_2O_5 の界面でのシリコン酸化膜の成長が著し

6

くなり容量が低下してしまうため、熱処理温度は $600^\circ C$ 以下が望ましい。また、キャパシタ形成後の熱工程の許容温度は $700^\circ C$ 以下であり、可能ならば $550^\circ C$ 以下が望ましい。

【0022】酸素ラジカル熱処理時間については、長時間行うほど酸素欠損修復効果および不純物炭素除去効果が大きくなって、低リークかつ熱工程による劣化が少ない Ta_2O_5 膜が得られる。しかし、30分以上になると基板のシリコンと Ta_2O_5 の界面でのシリコン酸化膜の成長が著しくなり容量が低下してしまうため、熱処理温度は30分以下に限定され、可能ならば10分以下が望ましい。

【0023】実施例で、 Ta_2O_5 膜の堆積法としてペンタエトキシタンタルを原料とした化学的気相成長法を用いたが、 Ta の原料は $Ta(OCH_3)_5$ 、 $Ta(N(CH_3)_2)_5$ などの他の Ta 有機物ソースを用いて形成した Ta_2O_5 膜でも効果が確認された。

【0024】ここではキャパシタの下部電極として多結晶シリコンを用いたが、それに代わって金属材料、例えば、 W や Pt を用いても同様の効果が得られた。

【0025】上部電極についても TiN 以外に Pt や W を用いることができる。形成方法についてもCVDに限ったものではなく、スパッタ法を用いてもよい。

【0026】さらに、本発明による酸素ラジカル熱処理法を用いてダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ(DRAM)を作製した。メモリセルの断面図を図10に示す。ここで、容量素子 SiO_2 換算膜厚 2.5 nm (Ta_2O_5 膜厚 8 nm)で耐圧 1.25 V (判定電流密度 10^{-8} A/cm^2)を満足しており、さらにDRAMとしての動作が確認された。下部電極構造として、ここでは厚膜型を用いたが、円筒型やフィン型を用いても同様の効果が得られる。

【0027】本発明によって形成された容量素子は、通信用LSIなどで大容量を必要とするコンデンサ部分にも適用できる。

【0028】さらに、容量素子としてだけでなく、MOSのゲート酸化膜の形成工程に適用しても、従来方法よりも高い絶縁耐圧を有する酸化膜が得られる。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、UVオゾン熱処理法や酸素プラズマ熱処理法に比べてリーク電流が小さく、キャパシタ形成後の $450^\circ C$ の熱工程を通してリーク電流の増大が少ない Ta_2O_5 膜を作製することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】酸素ラジカル熱処理装置の実施例の説明図。

【図2】従来技術による熱処理装置のUVオゾン熱処理法の説明図。

【図3】従来技術による熱処理装置の酸素プラズマ熱処理法の説明図。

(5)

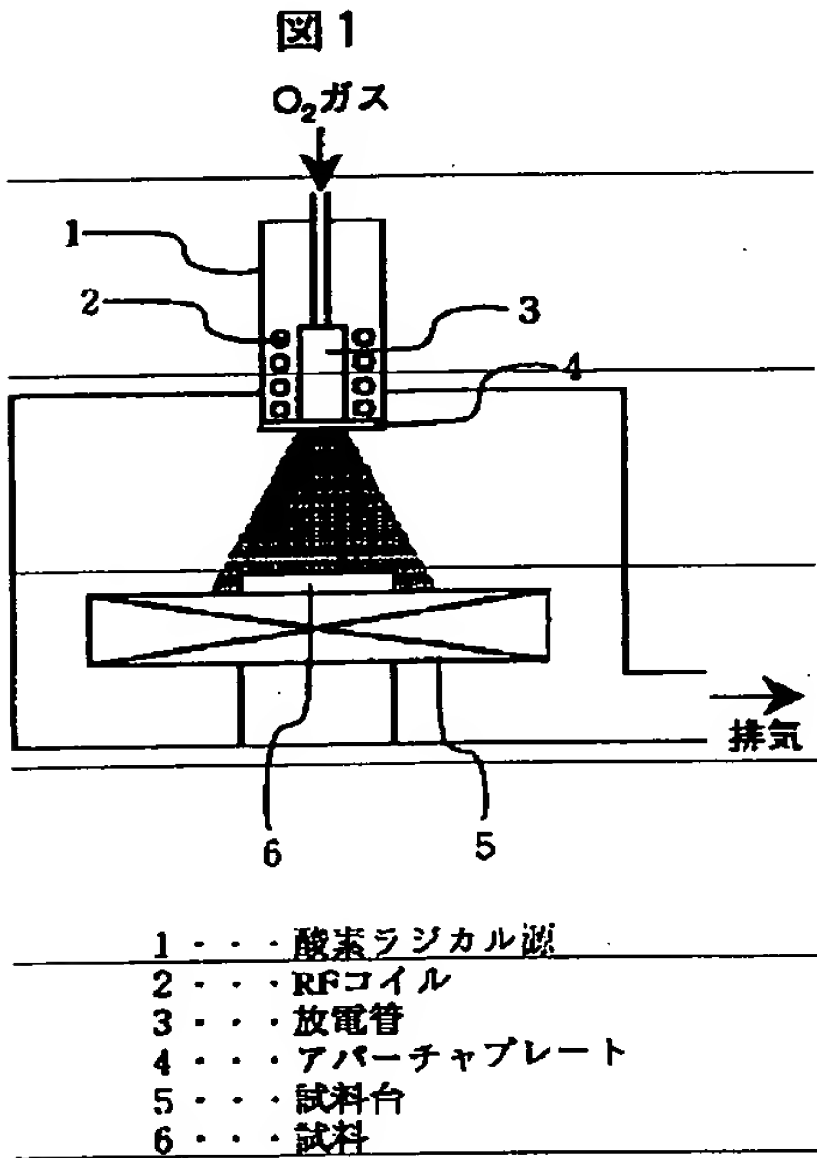
7

- 【図4】酸素ラジカルの発光スペクトル特性図。
【図5】電気的特性評価に用いた試料構造の説明図。
【図6】ラジカル熱処理後の電圧－電流密度特性を従来方法と比較して示す特性図。
【図7】耐圧のイオン状酸素濃度依存性の特性図。
【図8】熱工程前後の電圧－電流密度特性図。

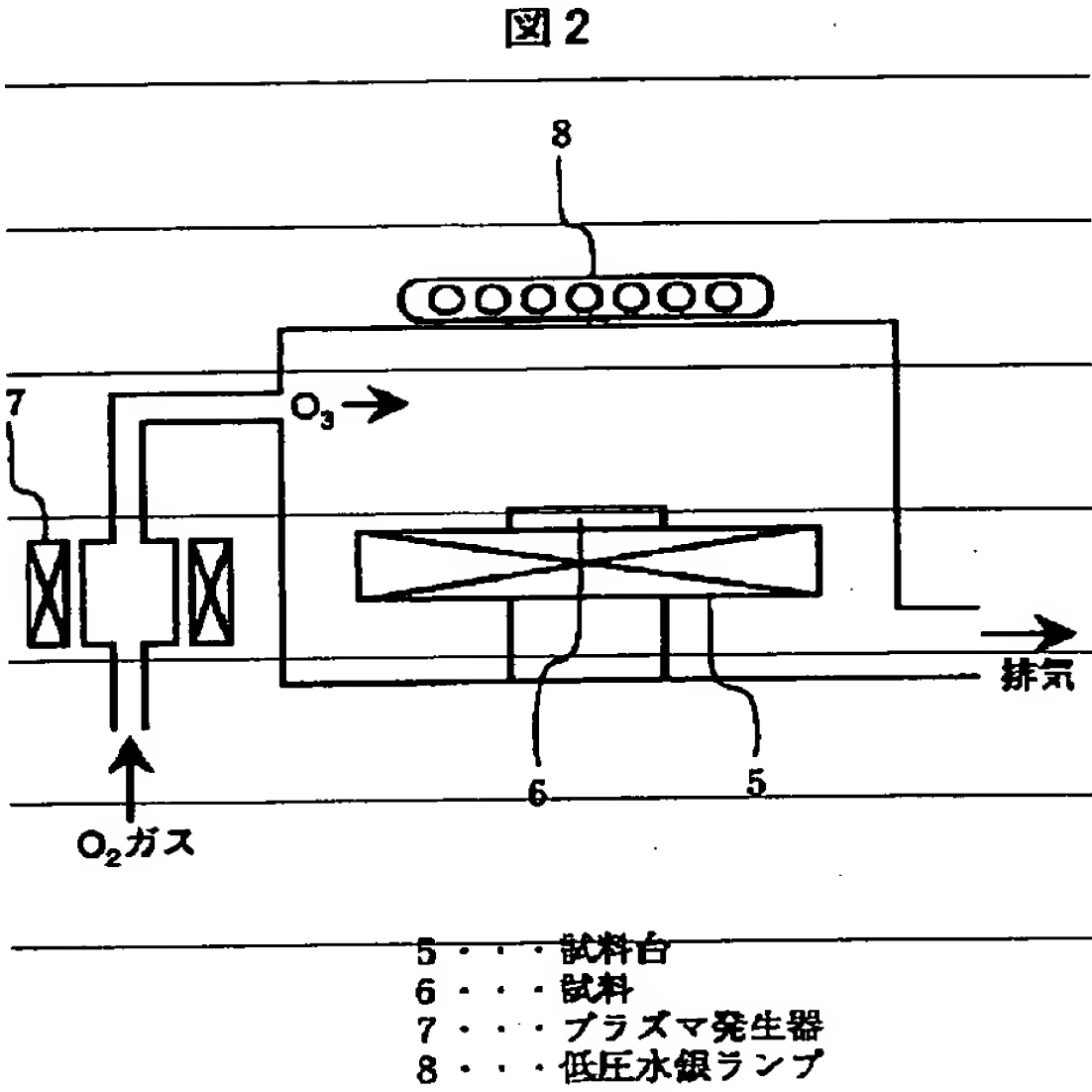
8

- 【図9】昇温脱離分析結果の特性図。
【図10】酸素ラジカル熱処理用いて作製したDRAMの要部の断面図。
【符号の説明】
1…酸素ラジカル源、2…RFコイル、3…放電管、4…
…アパーチャプレート、5…試料台、6…試料。

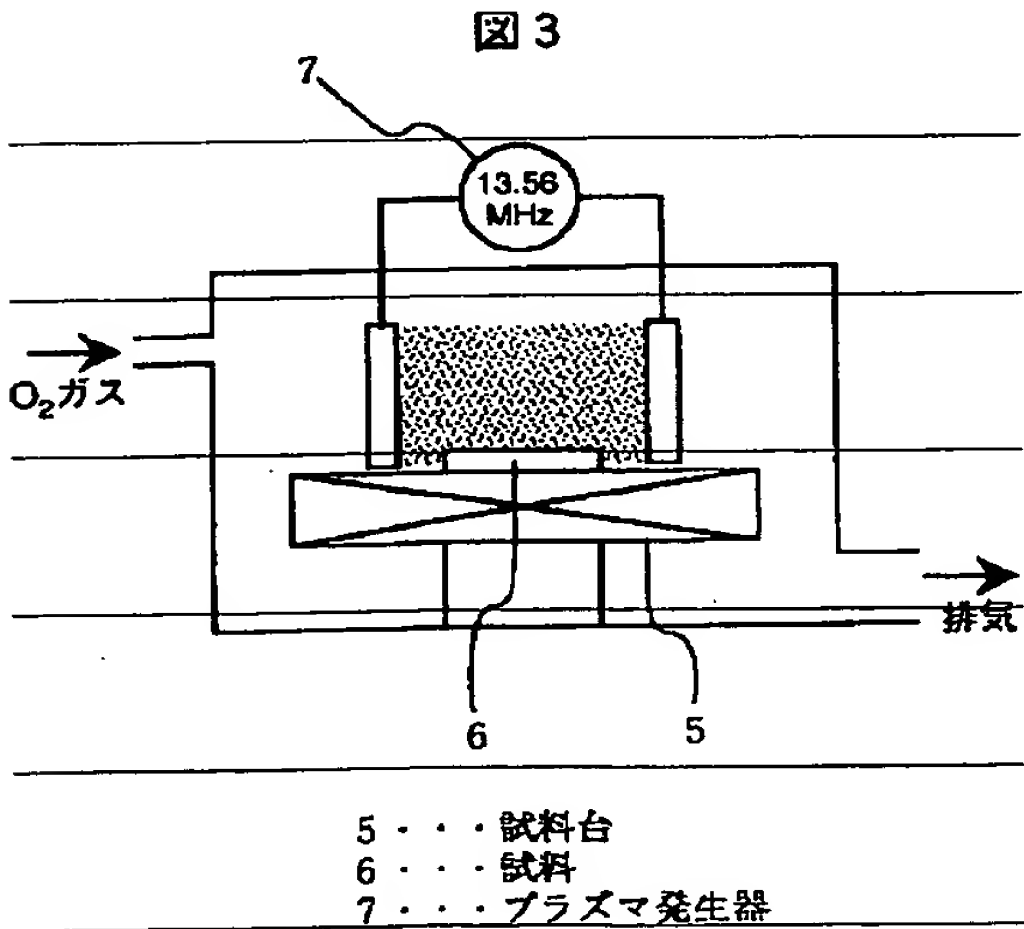
【図1】



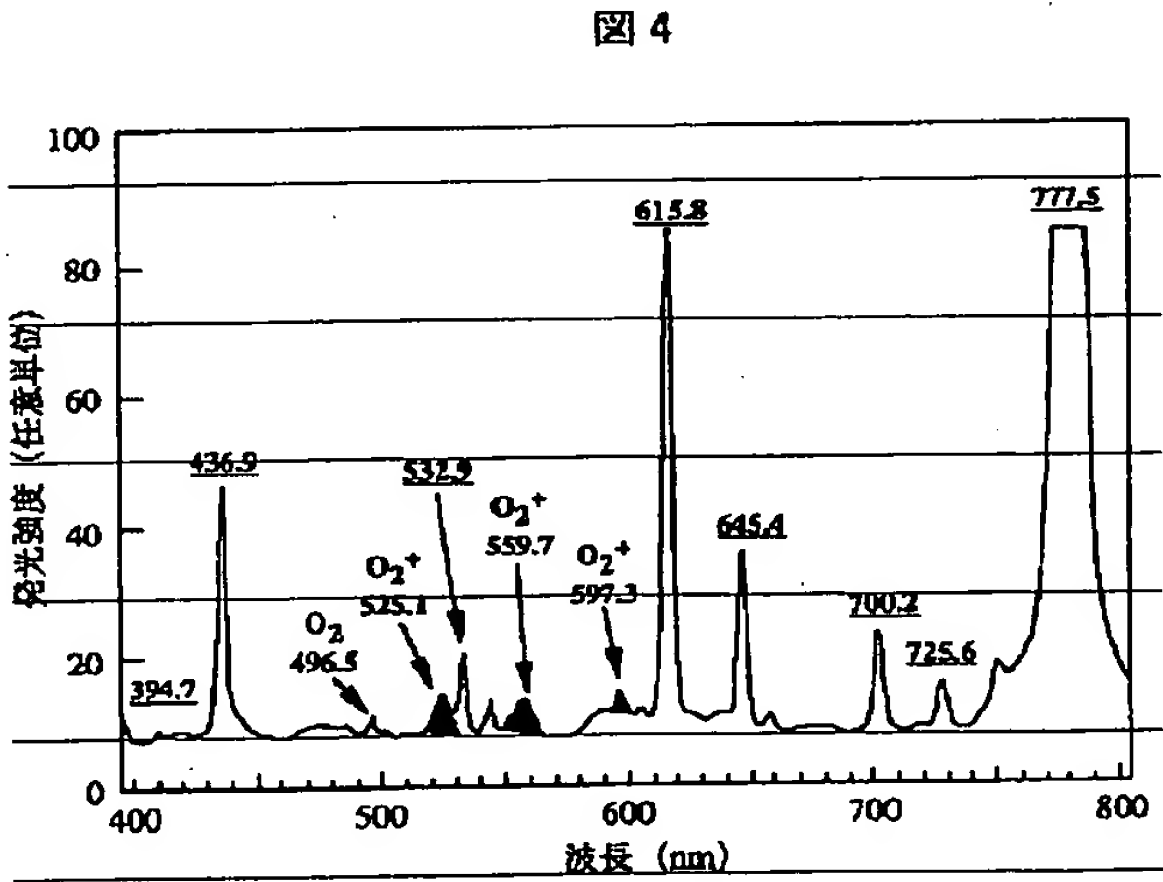
【図2】



【図3】

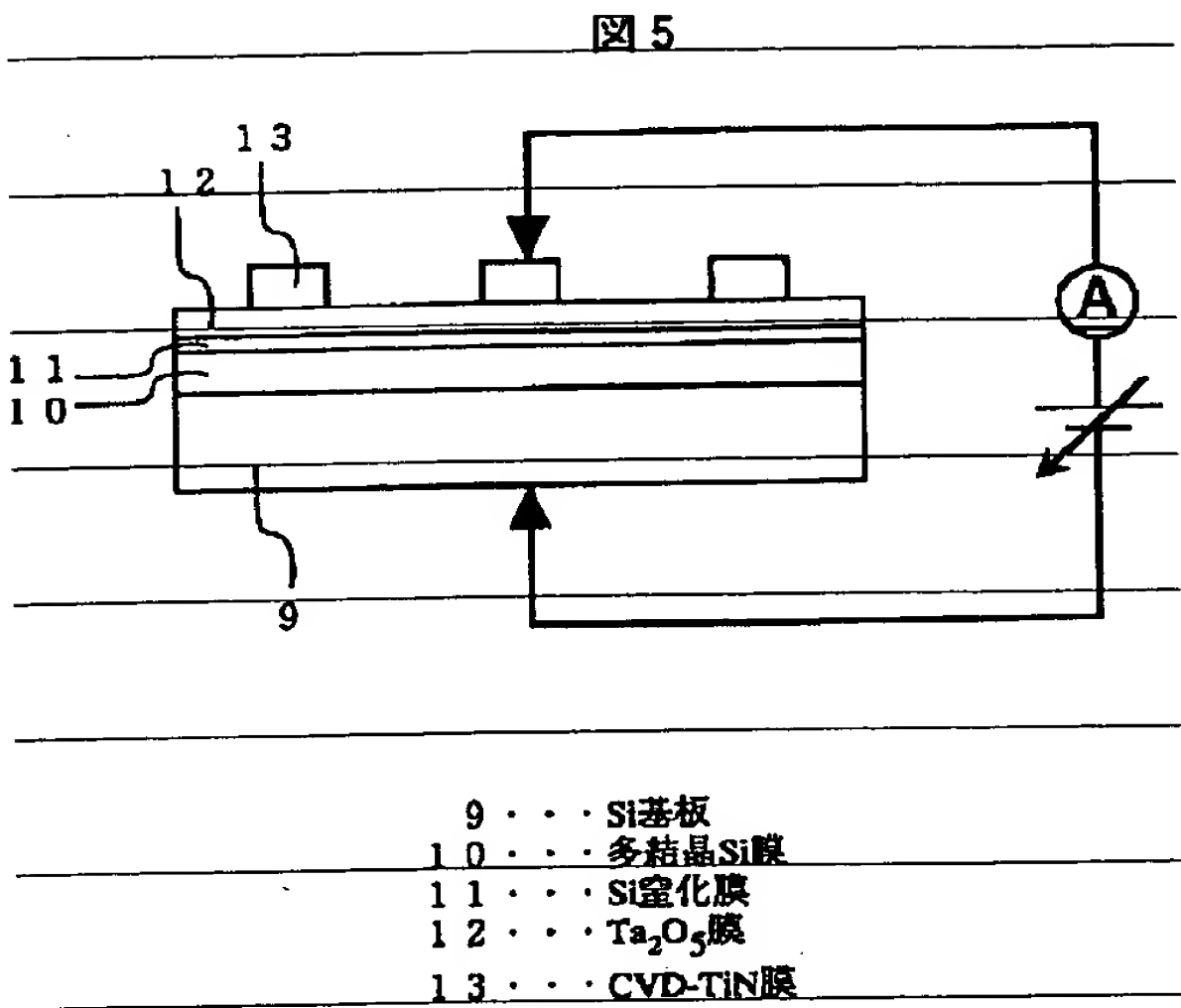


【図4】

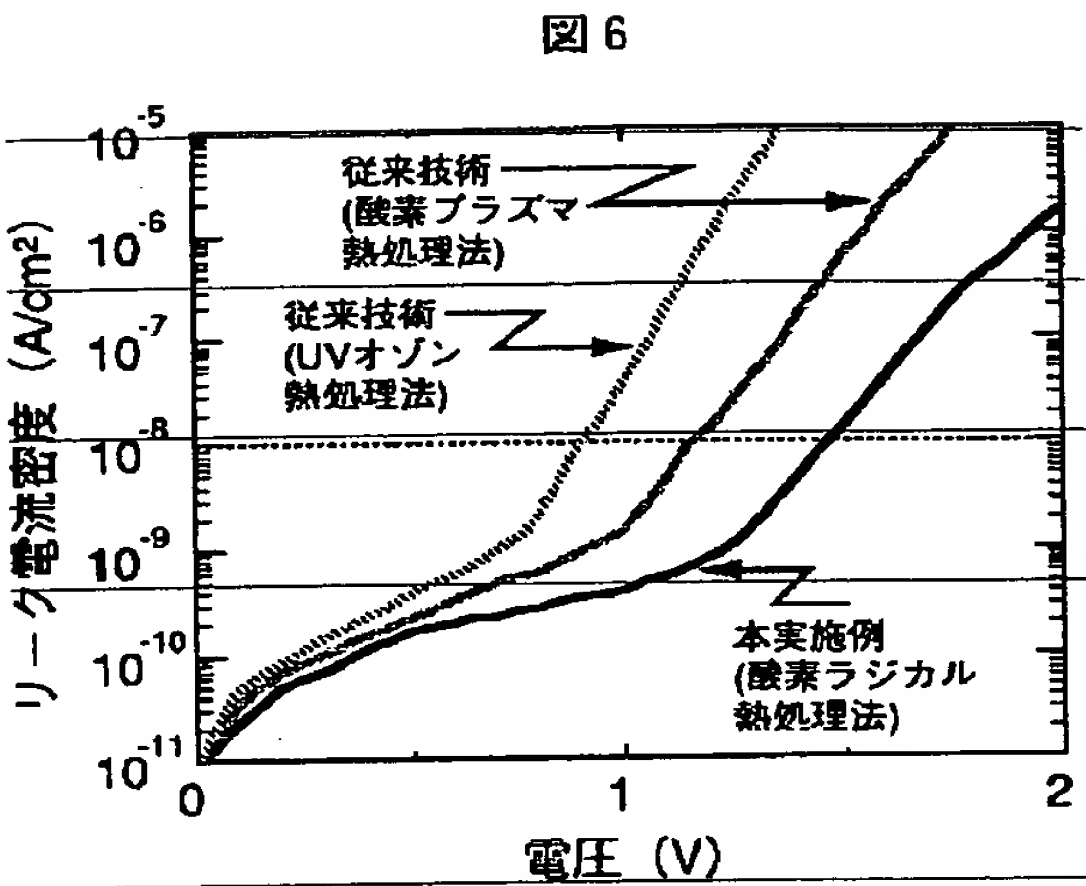


(6)

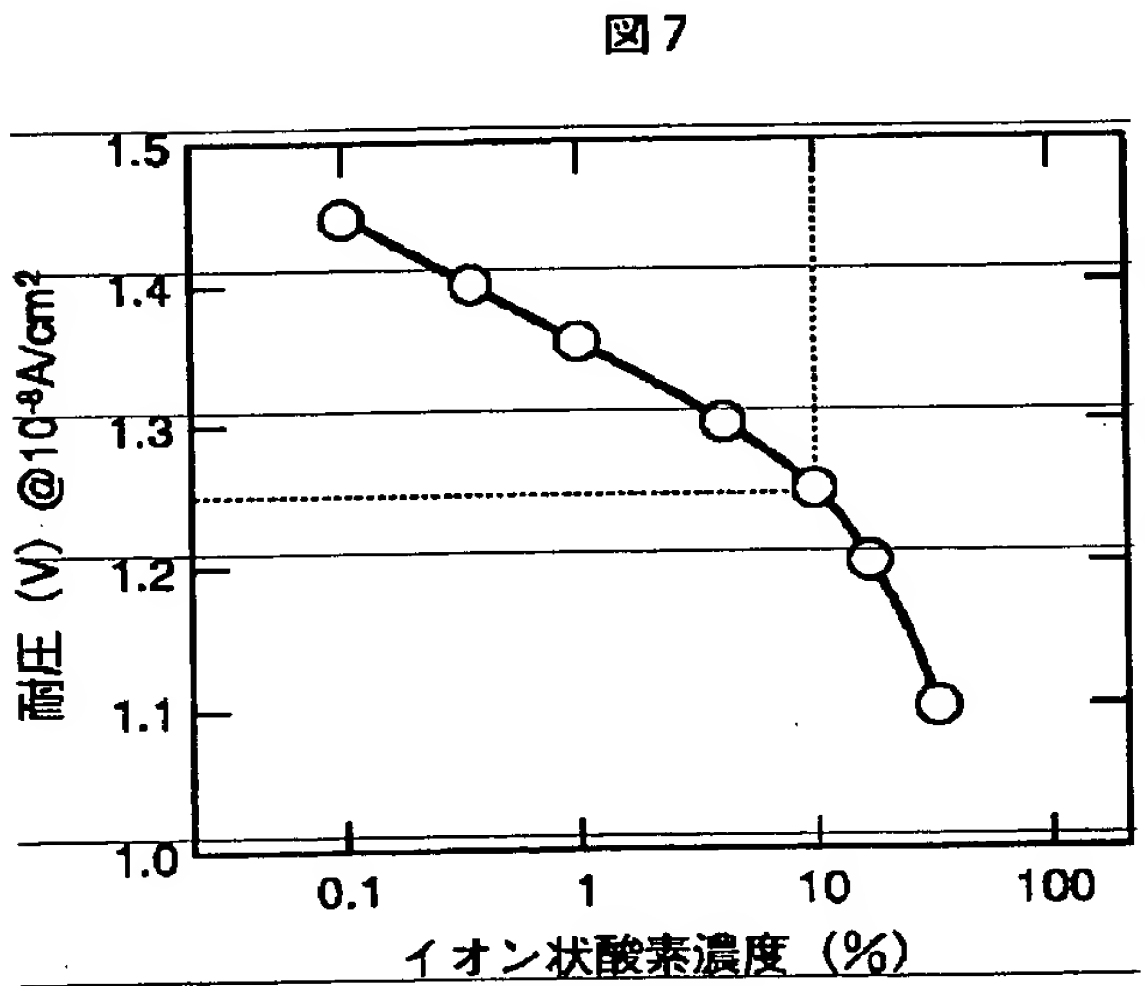
【図5】



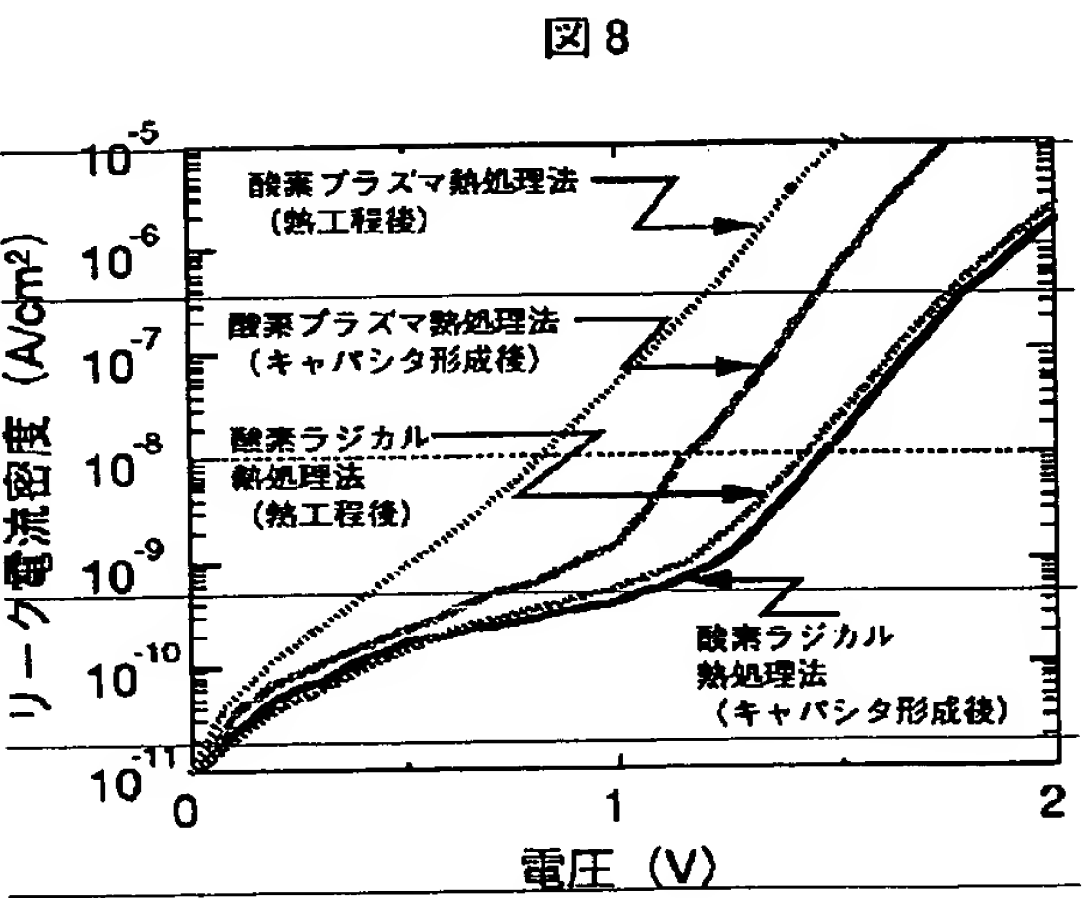
【図6】



【図7】

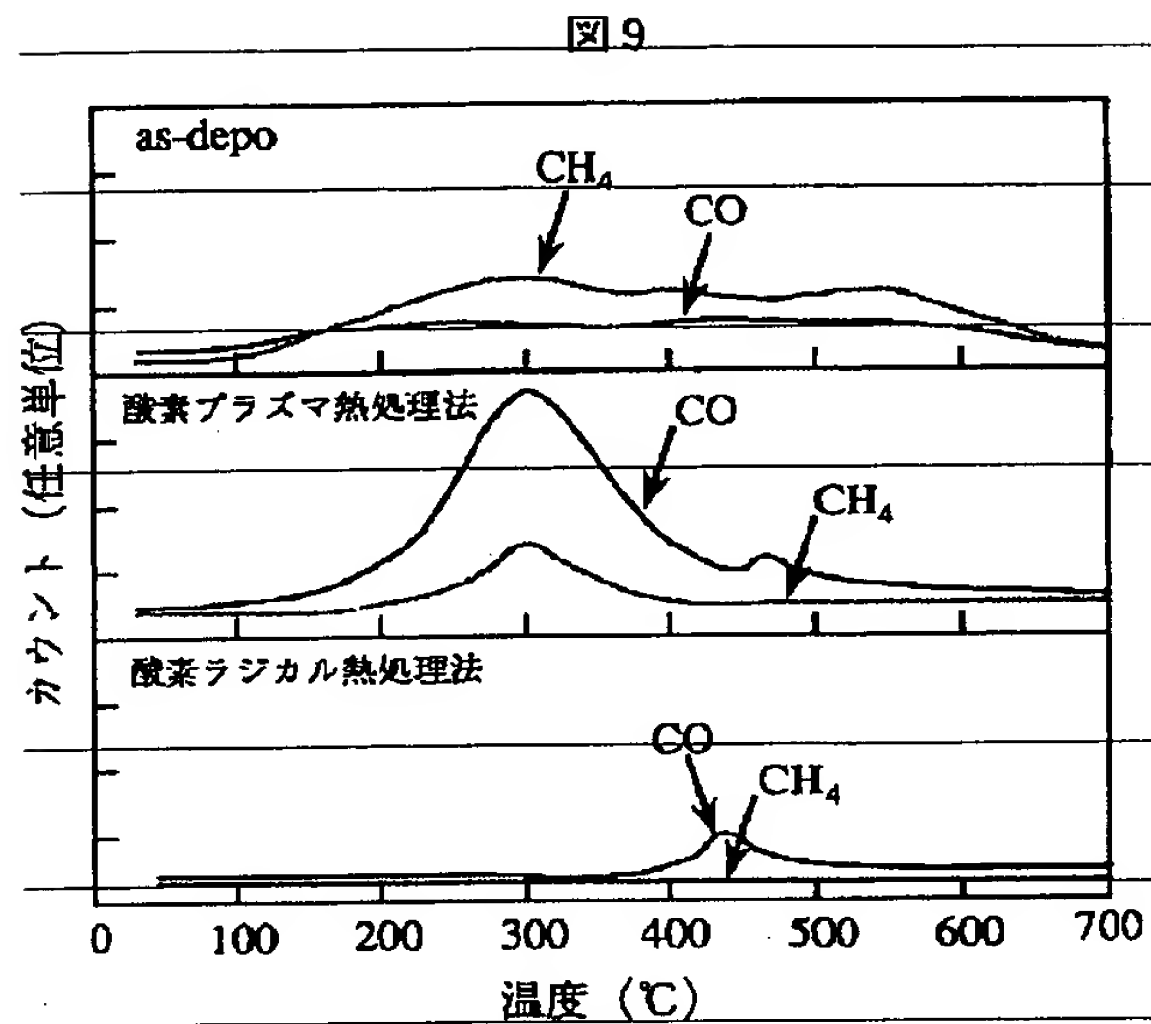


【図8】

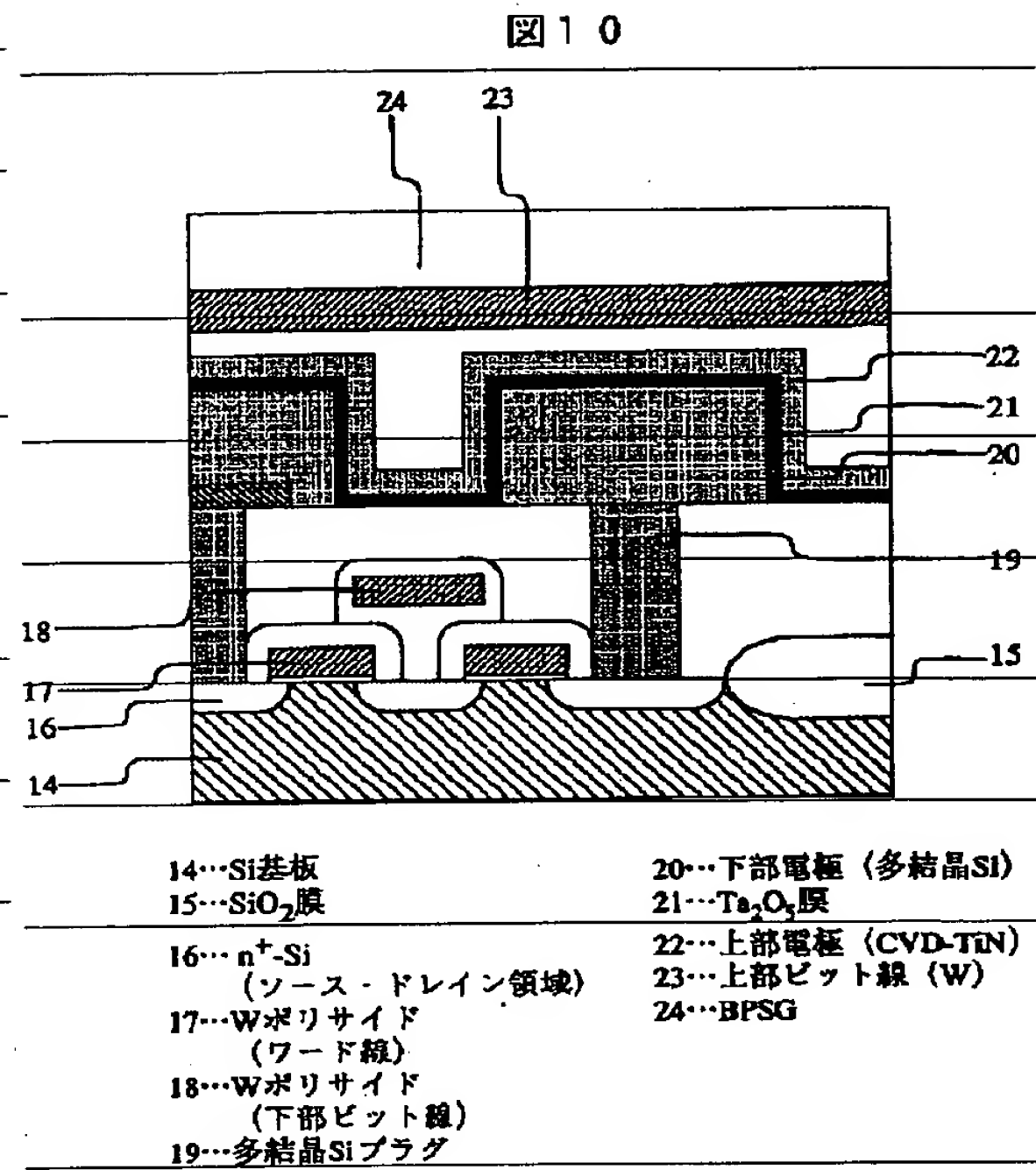


(7)

【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H01L 21/822

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 飯島 晋平

東京都小平市上水本町5丁目20番1号 株式会社日立製作所半導体事業部内

(72) 発明者 大路 譲

東京都小平市上水本町5丁目20番1号 株式会社日立製作所半導体事業部内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第7部門第2区分
【発行日】平成13年11月9日（2001. 11. 9）

【公開番号】特開平9-64307
【公開日】平成9年3月7日（1997. 3. 7）
【年通号数】公開特許公報9-644
【出願番号】特願平7-220010
【国際特許分類第7版】

H01L 27/108
21/8242

C01G 35/00

H01L 21/316
27/04
21/822

【F I】

| | | |
|------|--------|-----|
| H01L | 27/10 | 651 |
| C01G | 35/00 | B |
| H01L | 21/316 | P |
| | 27/04 | C |

【手続補正書】
【提出日】平成13年3月7日（2001. 3. 7）
【手続補正1】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】特許請求の範囲
【補正方法】変更
【補正内容】
【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に形成したタンタル酸化膜を酸化性雰囲気中で処理する方法において、前記処理は酸素を含むRF無電極放電部分で発生させた原子状酸素を前記タンタル酸化膜に照射することによって行われることを特徴とする酸化物薄膜の熱処理方法。

【請求項2】基板上に形成したタンタル酸化膜を酸化性

雰囲気中で熱処理する方法において、前記熱処理の雰囲気中に含まれるイオン状酸素の濃度が、原子状酸素に対して10%以下であることを特徴とする酸化物薄膜の熱処理方法。

【請求項3】基板上に形成したタンタル酸化膜を酸化性雰囲気中で熱処理する方法において、前記熱処理の雰囲気中に含まれる原子状酸素の中で、750nm以上の発光波長をもつ原子状酸素が90%以上含まれていることを特徴とする酸化物薄膜の熱処理方法。

【請求項4】請求項1乃至3において、前記熱処理は300℃以上700℃以下の温度で行われることを特徴とする酸化物薄膜の熱処理方法。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

09-064307

(43)Date of publication of application : 07.03.1997

(51)Int.Cl.

H01L 27/108

H01L 21/8242

C01G 35/00

H01L 21/316

H01L 27/04

H01L 21/822

(21)Application number : 07-220010

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 29.08.1995

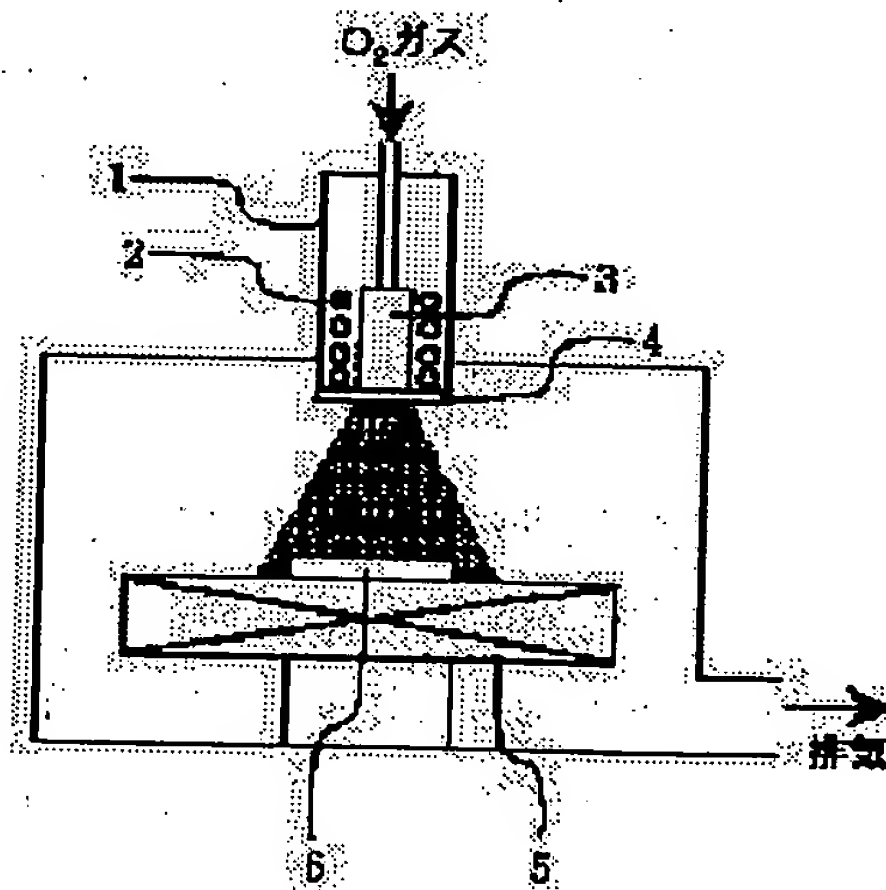
(72)Inventor : MATSUI YUICHI
TORII KAZUNARI
ITOGA TOSHIHIKO
IIJIMA SHINPEI
OJI YUZURU

(54) HEAT TREATMENT METHOD OF OXIDE THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To repair oxygen deficiency without causing ion damage, by a method wherein, when a tantalum oxide film is heat-treated in an oxidizing atmosphere, the heat treatment is performed by irradiating the tantalum oxide film with atomic state oxygen.

SOLUTION: A radical source 1 which can produce electrically neutral oxygen radicals by RF electrodeless discharge is introduced. By applying high frequency power of 13.56MHz to an RF coil 2, discharge is caused in oxygen in a discharge tube 3. Gas molecules which have generated plasma discharge dissociate as a result of collision against the inner wall of the discharge tube 3, and turn to active atomic state oxygen (oxygen radicals). A specimen 6 is irradiated with the oxygen radicals which are released in a vacuum chamber from small holes of an aperture plate 4. Ion concentration in oxygen radicals decreases. Heat treatment temperature at 300° C or higher is effective. Oxygen deficiency repairing effect increases as the temperature becomes higher. Heat treatment is performed at 600° C or lower for at most 10 minutes. Oxygen deficiency can be repaired without causing ion damage in a Ta₂O₅ film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.09.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the heat treatment approach of the oxide thin film characterized by being the approach of heat-treating the tantalic acid-ized film in an oxidizing atmosphere, and performing heat treatment by irradiating atom-like oxygen at said tantalic acid-ized film.

[Claim 2] It is the heat treatment approach of the oxide thin film characterized by being the approach of heat-treating the tantalic acid-ized film in an oxidizing atmosphere, and performing heat treatment by irradiating the atom-like oxygen generated by RF electrodeless discharge at said tantalic acid-ized film.

[Claim 3] The heat treatment approach of an oxide thin film that the concentration of the ion-like oxygen contained in the ambient atmosphere of said heat treatment in claim 1 is 10% or less to said atom-like oxygen.

[Claim 4] The heat treatment approach of an oxide thin film that the thing with the luminescence wavelength of 750nm or more is contained 90% or more in claim 1 in the atom-like oxygen contained in the ambient atmosphere of said heat treatment.

[Claim 5] It is the heat treatment approach of an oxide thin film that said heat treatment is performed in claim 1 at 300-degree-C or more temperature of 700 degrees C or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the heat treatment approach of an oxide thin film.

[0002]

[Description of the Prior Art] Using Ta₂O₅ (tantalum pentoxide) which is a high dielectric constant insulator layer as a capacity insulator layer of a semiconductor memory is examined. In that case, since it aims at forming on the electrode of three-dimensional structure, the chemical vapor deposition which used the organic compound (for example, pentaethoxy tantalum) of a tantalum as the raw material is used. However, when 2OTa₅ film is formed, there is much impurity carbon mixed from an oxygen deficiency or a raw material, and since leakage current is very large, heat treatment after formation is indispensable.

[0003] For restoration of an oxygen deficiency, or removal of impurity carbon, the inside of an oxygen ambient atmosphere 700 degrees C or more usually needs to be heat-treated. However, above 700 degrees C, 2OTa₅ film will crystallize and increase of the leakage current by the grain boundary will arise. Then, in order to restore an oxygen deficiency effectively also at low temperature (700 degrees C or less), the heat treatment approach in an active oxygen ambient atmosphere was considered. For example, the approach of exciting an oxygen molecule in ozone beforehand, conveying to a heat treatment room, exciting it with a low-pressure mercury lamp in the processing interior of a room, making generate an oxygen radical, and heat-treating by the plasma, was devised (the UV ozone heat-treating method).

[0004] as these well-known examples — JP,2-283022,A — “— a technical digest — OBU symposium ON BUIERU S eye technology (Technical Digest of Symposium on VLSI Technology) and p.25(1989)” are mentioned. moreover — as the approach (oxygen plasma heat approach) of heat-treating, while activating oxygen with the plasma and putting 2OTa₅ film into the plasma — JP,4-199828,A — “— EKUSU ten dead abs truck shoes — OBU conference ON solid-state debye SUIZU and MATERIARUZU (Extended Abstracts of Conference on Solid State Devides and Materials), and p.862(1993)” are mentioned.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The typical example of equipment of the UV ozone heat-treating method is shown in drawing 2. It is the approach of exciting an oxygen molecule in ozone beforehand, conveying to a heat treatment room, exciting it with a low-pressure mercury lamp 8 in the processing interior of a room, making generate an oxygen radical, and heat-treating with a plasma generator 7. In order to fully restore an oxygen deficiency, it is necessary to elevated-temperature-ize heat treatment temperature but, and if ozone elevated-temperature-izes substrate temperature at the time of heat treatment at 300 degrees C or more by this approach in order to dissociate it in an oxygen molecule easily above 300 degrees C, the oxygen deficiency restoration effectiveness will become small. Therefore, the approach whose heat treatment in an elevated temperature is attained is required.

[0006] Next, the typical example of equipment of an oxygen plasma heat approach is shown in drawing 3. It is the approach of heat-treating, while activating oxygen with a plasma generator 7 and putting 2OTa₅

film into the plasma. Since it can continue generating an oxygen radical on a substrate front face whenever it is this approach, even if it elevates substrate temperature at 300 degrees C or more, there is the oxygen deficiency restoration effectiveness. However, since oxygen ion is also generated by the plasma, 2OTa5 film will receive ion damage, and the factor of new leakage current will arise. Therefore, the oxygen deficiency was restored without doing damage to 2OTa5 film, and the heat treatment approach that leakage current could be reduced effectively was searched for.

[0007] After performing oxygen plasma heat treatment and forming a capacitor by our examination furthermore, when it let it pass like the 450-degree C heat process, it turned out that the leakage current of a capacitor increases. It is for producing the defect which the impurity carbon mixed from a raw material into Ta2O5 film is mixing several % to about dozens of% as mentioned above, association is cut as easily as the heat process which is about 450 degrees C, and causes leakage current. When adopting 2OTa5 film as a capacity insulator layer of a semi-conductor storage element, and a wiring process is taken into consideration, the thermal resistance of 450 degrees C or more is needed. Then, the strong carbon to carbon bond which is not cut at least about 450 degrees C could be formed, and the heat treatment approach of not increasing leakage current even like the heat process after capacitor formation was searched for.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the two above-mentioned technical problems, the oxygen radical heat-treating method was devised. This is the approach of irradiating 2OTa5 film in which was made to generate neutrality atom-like oxygen (oxygen radical) electrically, and the temperature up was carried out by RF electrodeless discharge. An oxygen deficiency can be restored by using this heat treatment approach, without making 2OTa5 film generate ion damage. Moreover, since the oxidizing power to carbon is strong, even the temperature of 700 degrees C or less can carry out oxidation removal of the carbon in Ta2O5 film, and the carbon which remained into the film will also be in the integrated state which is not cut easily. Therefore, even if it lets it pass like the about 450-degree C heat process after capacitor formation, 2OTa5 film with little increase of leakage current can be formed.

[0009]

[Function] An oxygen deficiency can be restored without producing ion damage, and, in addition, even low temperature 700 degrees C or less can fully realize removal or strong association for the impurity carbon in the film.

[0010]

[Example] The thermal treatment equipment for carrying out this invention is shown in drawing 1. It has the sample base 5 equipped with the substrate heating heater, and Rhine which introduces oxygen gas. The flow rate of oxygen is controlled by the massflow controller. As an exhaust air system, it has the turbo Molecular pump and the rotary pump, and can exhaust to 10⁻⁸Torr. Moreover, it has the source 1 of a radical which can generate a neutrality oxygen radical electrically by RF electrodeless discharge. Oxygen is introduced in the discharge tube 3 and it is 13.56MHz to RF coil 2. The oxygen in the discharge tube is made to cause discharge by impressing high-frequency power. The gas molecule which caused plasma discharge is dissociated by the collision with the wall of the discharge tube, serves as activity atom-like oxygen (oxygen radical), is emitted in a vacuum chamber from the small hole (0.5mm) of the aperture plate 4 made from an alumina, and is irradiated by the sample 6.

[0011] In order to identify the active species generated from the source of an oxygen radical, plasma spectral analysis was performed. The spectroscope used high sensitivity multi-channel spectrometry equipment. Arrangement was changed so that the source of a radical beam might come to the transverse plane of an inspection hole in the case of spectral analysis, the detector was set over the inspection hole, and even the spectroscope measured using arrangement of drawing light, with the optical fiber.

[0012] A measurement result is shown in drawing 4. The wavelength of 394.7nm, 436.9nm, 532.9nm, 615.8nm, 645.7nm, 700.2nm, 725.5nm, and 777.5nm are luminescence by the oxygen radical. The wavelength of 525.1nm which is luminescence according to oxygen ion as compared with it, 559.7nm, and

597.3nm Concentration [as opposed to / a peak is very small and / an oxygen radical at least] is 0.1%. It was the following. 777.5nm luminescence which is the largest peak here is the oxygen radical which supported luminescence by the transition to 3s5S0 (principal quantum number = 3 or 5-fold term S) from 3p5P (principal quantum number = 3 or 5-fold term P), and was excited about 11eV from the ground state. An oxygen radical with this luminescence demonstrates big effectiveness to impurity carbon removal and oxygen deficiency restoration of 2OTa5 film. It was 90% or more which has luminescence of 750nm or more in atom-like oxygen.

[0013] The production procedure of the sample used in order to prove the effectiveness of the heat treatment approach by this invention is explained. Sample structure is shown in drawing 5. The Si substrate 9 is 0.01-ohmcm with n mold. The thing of low resistance of extent was used. First, it was made to rinse and dry after checking dipping for 2 minutes and carrying out a water break into HF solution diluted to 1/20. Then, as a lower electrode 10, using SiH₄, H₂, and PH₃ as material gas, 200nm of Si film which doped 4x10²⁰ P per three (Lynn) 1cm is formed with a CVD method, and it is N₂. 800 degrees C and polycrystal-ization for 10 minutes were performed in the ambient atmosphere. Furthermore, it is NH₄. 800 degrees C and the nitriding for 1 minute were performed in the ambient atmosphere, and about 2nm of a polycrystal-ized Si front face was changed into the Si nitride 11. This is for controlling that a lower electrode oxidizes and capacity falls by heat treatment under Ta₂O₅ film formation and after formation. Then, 2OTa5 film 12 was formed by chemical vapor deposition. A pentaethoxy tantalum (heating and carrier gas are N₂:50sccm to 125 degrees C about a raw material container) and oxygen (600sccm) were used as the raw material, and it formed 8nm of thickness at membrane formation room pressure force 0.2Torr and the substrate temperature of 420 degrees C.

[0014] Then, the conventional example was heat-treated with heat treatment by this invention for the comparison, and the up electrode was formed for evaluation of electrical characteristics. The up electrode formed 50nm of TiN film 13 with the CVD method which uses TiCl₄ and NH₄ as a raw material, and processed it into 100-micrometer angle by the well-known lithography / etching method.

[0015] The voltage-current consistency property of 2OTa5 film which heat-treated by this invention is shown in drawing 6 as compared with other heat treatment approaches. UV ozone heat treatment conditions were made into the substrate temperature of 280 degrees C, and the pressure was made into ordinary pressure. Oxygen plasma-heat-treatment conditions are the substrate temperature of 400 degrees C, pressure 10Torr, and RF frequency of 13.56MHz. It carried out. The conditions of oxygen radical heat treatment are the substrate temperature of 400 degrees C, pressure 10-6Torr, and RF frequency of 13.56MHz. It carried out. In any case, heat treatment time amount unified in 10 minutes. Each SiO₂ conversion thickness was 2.5nm.

[0016] As drawing 6 shows, the oxygen radical heat-treating method by this invention is understood that the reduction effectiveness of the leak current density of 2OTa5 film is large compared with other heat-treating methods. The thing with the larger leakage current reduction effectiveness than the UV ozone heat-treating method is because-izing of the heat treatment temperature can be carried out [elevated temperature]. Moreover, the thing with the larger leakage current reduction effectiveness than an oxygen plasma heat approach is for not receiving damage by oxygen ion.

[0017] The more there is little concentration of the oxygen ion to an oxygen radical, the effect of ion damage is small and, the more it has the effectiveness of leakage current reduction. 1.25V needed for DRAM actuation as shown in drawing 7 In order to have pressure-proofing, it is necessary to make an ion-like oxygen density 10% or less. It is 0.1V if an ion-like oxygen density is stopped to 1% or less. If it can have proof-pressure allowances and stops to 0.1% or less still more desirably, it can have the proof-pressure allowances of 0.2V.

[0018] Next, it let it pass like the heat process for 450 degrees C and 90 minutes in nitrogen-gas-atmosphere mind after capacitor formation, and the voltage-current consistency property was evaluated again. A result is shown in drawing 8. What performed oxygen radical heat treatment to leakage current increasing greatly like a 450-degree C heat process, as for what performed oxygen plasma heat treatment has small increase of leakage current. Since the oxidizing power of an oxygen radical to

carbon is strong, it is because the carbon which the oxidation removal of the carbon in Ta₂O₅ film could be carried out, and remained into the film would also be in the integrated state which is not cut easily. Therefore, 2OTa₅ film with little increase of leakage current has been formed also by 450-degree C heat treatment after capacitor formation.

[0019] The temperature-programmed-desorption analysis result of the carbon in Ta₂O₅ film which performed the oxygen plasma and oxygen radical heat treatment, respectively is shown in drawing 9. The measurement result of 2OTa(as-depo) 5 film which has not heat-treated for a comparison is also shown. In as-depo, it is CH₄ [the desorption of CH₄ and CO is observed in / large / 100 to 700 degrees C, and / CO]. There is much desorption. It ****s between 100 degrees C and 400 degrees C, and it is CH₄ which performed oxygen plasma heat treatment. It compares and the desorption of CO increases. This is for the carbon in Ta₂O₅ film carrying out weak oxygen association by the oxygen plasma, and becoming easy to **** easily. This carbon from which it is desorbed is the cause of increasing leakage current like the heat process after capacitor formation. There is little desorption of CO compared with oxygen plasma heat treatment, and it is CH₄ which performed oxygen radical heat treatment. Desorption is not observed. As mentioned above, since the oxidizing power of an oxygen radical to carbon is strong, this is because the oxidation removal of the carbon in Ta₂O₅ film was fully carried out. Moreover, since the carbon which remains in the film will also be in the strong integrated state which is not cut easily, below 700 degrees C, it is thought that it was hard that it comes to ****.

[0020] Here, it adds about the sequence of the oxygen radical heat-treating method. There are an approach of suspending an oxygen radical exposure, after lowering the temperature to about 200 degrees C, and the approach of starting a temperature fall, after suspending an oxygen radical exposure after heat treatment termination of predetermined time. In order that the impurity carbon which remains in Ta₂O₅ film may oxidize further in the case of the former, like the heat process after capacitor formation, there is carbonaceous desorption and leak current density increases a little. In the example, this procedure is performing oxygen radical heat treatment. Since it will be shut up without the carbon in Ta₂O₅ film oxidizing if the latter approach is used, degradation depended like a heat process is lost. However, since it will be left in a vacuum (or inside of an oxygen molecule) at an elevated temperature and the desorption of the oxygen in Ta₂O₅ film etc. arises, an initial property is inferior compared with what is depended on the former approach. It is a design matter which approach is used as a result by there being no great difference in next electrical characteristics as the heat process after capacitor formation.

[0021] Oxygen radical heat treatment temperature is effective above 300 degrees C, and 2OTa₅ film with little degradation which the oxygen deficiency restoration effectiveness and the impurity carbon removal effectiveness depend like low leak and a heat process by becoming large is obtained, so that it elevated-temperature-izes. However, above 700 degrees C, since 2OTa₅ film crystallizes and the leakage current increase from the grain boundary arises, heat treatment temperature is limited to 700 degrees C or less. Moreover, since growth of the silicon oxide in the silicon of a substrate and the interface of Ta₂O₅ will become remarkable and capacity will fall if it becomes an elevated temperature, 600 degrees C or less of heat treatment temperature are desirable. Moreover, the allowable temperature of the heat process after capacitor formation is 700 degrees C or less, and if it is possible, 550 degrees C or less are desirable [allowable temperature].

[0022] About oxygen radical heat treatment time amount, the oxygen deficiency restoration effectiveness and the impurity carbon removal effectiveness become large, so that it carries out for a long time, and 2OTa₅ film with little degradation depended like low leak and a heat process is obtained. However, heat treatment temperature is limited in 30 or less minutes, and if it is possible, 10 or less minutes is desirable [heat treatment temperature], since growth of the silicon oxide in the silicon of a substrate and the interface of Ta₂O₅ will become remarkable and capacity will fall, if it becomes in 30 minutes or more.

[0023] Although the chemical vapor deposition which used the pentaethoxy tantalum as the raw material as a method of depositing 2OTa₅ film was used in the example, effectiveness was checked also for

2OTa5 film which formed the raw material of Ta using other Ta organic substance sources, such as Ta (OCH₃)₅ and Ta (N(CH₃)₂)₅.

[0024] Although polycrystalline silicon was used as a lower electrode of a capacitor here, the same effectiveness was acquired even if it used the metallic material, for example, W and Pt, instead of it.

[0025] Pt and W can be used also about an up electrode in addition to TiN. It is not what was restricted to CVD also about the formation approach, and a spatter may be used.

[0026] Furthermore, dynamic random access memory (DRAM) was produced using the oxygen radical heat-treating method by this invention. The sectional view of a memory cell is shown in drawing 10.

Here, it is a capacitive element SiO₂. It was satisfied with 2.5nm (8nm of 2OTa5 thickness) of conversion thickness of proof-pressure 1.25V (judgment current density 10⁻⁸ A/cm²), and the actuation as a DRAM was checked further. As lower electrode structure, although the thick-film mold was used here, even if it uses cylindrical and a fin mold, the same effectiveness is acquired.

[0027] The capacitive element formed of this invention is applicable also to the capacitor part which needs large capacity by LSI for a communication link etc.

[0028] Furthermore, only as a capacitive element, even if it applies to the formation process of the gate oxide of MOS, the oxide film which has withstand voltage higher than the conventional approach is obtained.

[0029]

[Effect of the Invention] According to this invention, even if leakage current was small and let it pass like the heat process which is 450 degrees C after capacitor formation compared with the UV ozone heat-treating method or the oxygen plasma heat approach, it enabled increase of leakage current to produce little 2OTa5 film.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The explanatory view of the example of an oxygen radical thermal treatment equipment.

[Drawing 2] The explanatory view of the UV ozone heat-treating method of the thermal treatment equipment by the conventional technique.

[Drawing 3] The explanatory view of the oxygen plasma heat approach of the thermal treatment equipment by the conventional technique.

[Drawing 4] The emission spectrum property Fig. of an oxygen radical.

[Drawing 5] The explanatory view of sample structure used for electrical-characteristics evaluation.

[Drawing 6] The property Fig. showing the voltage-current consistency property after radical heat treatment as compared with the conventional approach.

[Drawing 7] The property Fig. of a pressure-proof ion-like oxygen density dependency.

[Drawing 8] A heat process is the voltage-current consistency property Fig. of order.

[Drawing 9] The property Fig. of a temperature-programmed-desorption analysis result.

[Drawing 10] The sectional view of the important section of DRAM which carried out **** production for oxygen radical heat treatment.

[Description of Notations]

1 [— An aperture plate, 5 / — A sample base, 6 / — Sample.] — The source of an oxygen radical, 2 — An RF coil, 3 — The discharge tube, 4

[Translation done.]